

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-334551
 (43)Date of publication of application : 20.11.1992

(51)Int.Cl.

B01J 31/12
 C07F 7/08
 C08G 77/60

(21)Application number : 03-133177

(71)Applicant : TONEN CORP

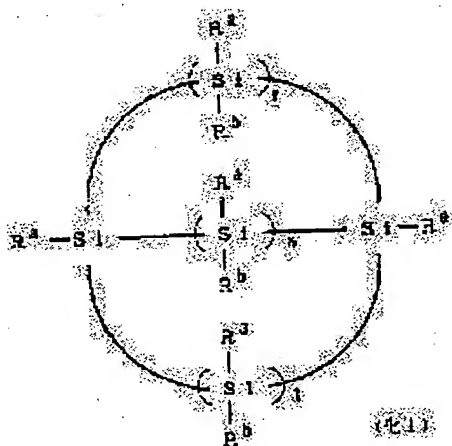
(22)Date of filing : 10.05.1991

(72)Inventor : SATO RYUJI
 NOMURA YASUO
 NAKAJIMA MASASHI
 OKUMURA YOSHIHARU

(54) POLYMERIZATION CATALYST OF HYDROSILANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polymerization catalyst of hydrosilane having excellent storage stability and high activity used in the preparation of polysilane and to provide novel cyclic polysilane.
CONSTITUTION: A polymerization catalyst of hydrosilane is composed of a metallocene metal complex having a ligand to which Si or Ge not directly bonding C at an α -position and a hydrogen atom at a β -position is arranged. A starting substance composed of a mixture consisting of dihydrosilane, trihydrosilane or dihydrosilane and trihydrosilane is subjected to dehydro- condensation reaction in the presence of said catalyst to obtain polysilane. Cyclic polysilane represented by chemical formula 1 is obtained. When the dihydro- condensation reaction of hydrosilane is performed using this catalyst, disproportionation is suppressed and polysilane can be efficiently obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-334551

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 31/12	Z	8516-4G		
C 0 7 F 7/08	W	8018-4H		
C 0 8 G 77/60	NUM	8319-4J		

審査請求 未請求 請求項の数5 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平3-133177

(22) 出願日 平成3年(1991)5月10日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 佐藤 隆二

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 野村 泰生

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中島 雅司

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 久保田 耕平 (外1名)

最終頁に続く

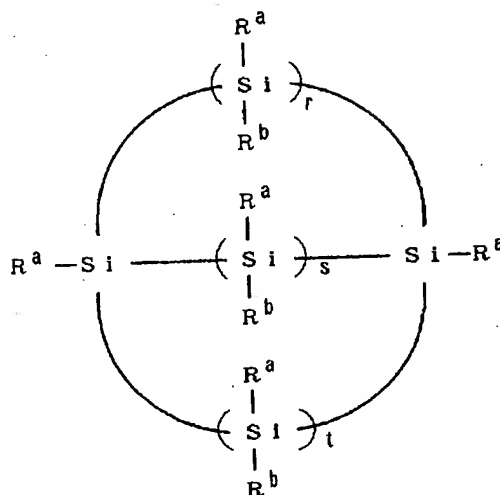
(54) 【発明の名称】 ヒドロシランの重合触媒

(57) 【要約】

【目的】 保存安定性に優れ、かつ高活性のヒドロシランの重合用触媒；それを用いたポリシランの製造方法；および新規な環状ポリシランを提供する。

【構成】 α 位に C、 β 位に水素原子を直接結合しない Si または Ge が配置された配位子を有するメタロセン系金属錯体であるヒドロシラン重合用触媒；ジヒドロシラン、トリヒドロシランまたはジヒドロシランとトリヒドロシランとの混合物からなる出発物質を、この触媒の存在下に脱水素縮合反応させ、ポリシランを得る方法；ならびに次式 (化1) で示される環状ポリシラン。

【化1】



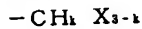
【効果】 この触媒を使用してヒドロシランの脱水素縮合反応を行うと、不均化反応を抑制し、効率良くポリシランを得ることができる。

1

【特許請求の範囲】

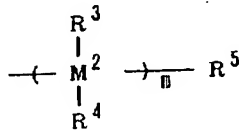
【請求項1】 次式：Cp₂ M¹ (R¹)_{1-k} (R²)_{1-k} … (I)

ここで、Cpは同一であっても異なってもよく、置換もしくは非置換のη⁵-シクロペンタジエニル基であり、M¹はTi、ZrおよびHfから選ばれる金属でR¹またはR²およびR²と結合しており、R¹は次式で示され、



【ここで、kは0～2の整数であり、Xは次式(化1)で示される基である

【化1】



(ここで、M²はSiまたはGeであり、R³、R⁴およびR⁵は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1～20個のアルキル基；該アルキル基から誘導される置換アルキル基、ただし置換基はH、O、N、SiおよびGeを含むことができる；フェニル基；または該フェニル基から誘導される置換フェニル基、ただし置換基はH、O、N、SiおよびGeを含むことができる；であり、mは1～3の整数である) R²は水素原子；β-水素原子を有しない、置換もしくは非置換のアルキル基、ただし、置換基は上記Xであることができる；置換もしくは非置換のフェニル基、ただし、置換基は上記Xであることができる；置換もしくは非置換のナフチル基、ただし、置換基は上記Xであることができる；またはハロゲン原子であり、あるいは、R¹同志またはR¹とR²とは、互いに-O-、-N-、-C-、-Si-または-Ge-を介して結合してM¹を含む環を形成することができる、ここで、n=1のときの2つのR¹またはn=0のときのR¹およびR²のそれぞれにおける上記のR³、R⁴またはR⁵の都合2つの該基自体または該基中の水素原子が1つの-O-、-N-、-C-、-Si-または-Ge-で置換されてR¹同志またはR¹とR²の結合を介在することができる、で示されるヒドロシラン重合用触媒。

【請求項2】 ジヒドロシラン、トリヒドロシランまたはジヒドロシランとトリヒドロシランとの混合物からなる出発物質を、請求項1記載の触媒の存在下で脱水素縮合反応させ、ポリシランを得ることを特徴とするポリシランの製造方法。

【請求項3】 脱水素縮合反応を60℃以下の温度で行い、直鎖状ポリシランを主として得る請求項2記載の方法。

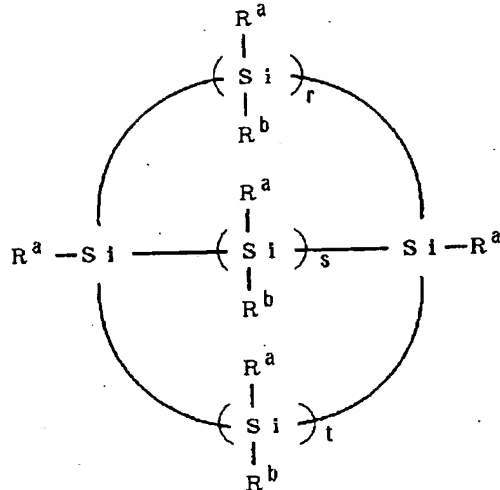
【請求項4】 脱水素縮合反応を80℃以上の温度で行い、環状ポリシランを主として得る請求項2記載の方

2

法。

【請求項5】 次式(化2)

【化2】



ここで、R^aおよびR^bは、同一であっても異なってもよく、炭素原子数1～20個のアルキル基；該アルキル基から誘導される置換アルキル基、ただし置換基はH、O、N、SiおよびGeを含むことができるが、Si-HもしくはGe-Hの結合を含まない炭素原子数1～20個の置換基であること；フェニル基；該フェニル基から誘導される置換フェニル基、ただし置換基はH、O、N、SiおよびGeを含むことができるが、Si-HもしくはGe-Hの結合を含まない炭素原子数1～20個の置換基であること；であり、r、sおよびtはいずれも2以上の整数である、で示される環状ポリシラン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ヒドロシラン重合用触媒、それを用いたポリシランの製造方法およびそれによって得られた環状ポリシランに関する。

【0002】

【従来の技術】 有機ポリシランは、ホトレジスト材料、半導体、導電体などの電子材料、セラミックス前駆体、光重合開始剤などに用いられる有用な化合物である。このためポリシランの効率的な製造方法の開発が強く望まれている。

【0003】 従来、ヒドロシラン類の脱水素縮合反応によるポリシランの製造法はよく知られている。通常、原料としてオルガノトリヒドロシランまたはオルガノトリヒドロシランとジオルガノジヒドロシランとの混合物を用い、触媒の存在下で脱水素縮合反応を行わせる方法が用いられている。その際に使用する触媒としては主としてメタロセン触媒が使用されており、それについては種々のものが研究されている。例えばハロッド(Harrod)ら

3

は、触媒として Cp_2TiMe_2 、 Cp_2ZrMe_2 、 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (ここで Cp はシクロペンタジエニル基、 Me はメチル基、以下でも同様に表す) 等を用いて、オルガノトリヒドロシランから直鎖状の有機ポリシランを合成している (J. Organomet. Chem., 279, C11-C13, 1985、CAN. J. CHEM. VOL. 65, 1804-1809, 1987)。また、特開平2-67288号公報では、触媒として Cp_2TiAr_2 (ここで Ar は置換もしくは非置換のフェニル基またはナフチル基) を使用して、直鎖状の有機ポリシランを合成している。また、メタロセン触媒の他にも、ロジウム、白金系の錯体からなる触媒を使用する方法が開示されている (特開平2-166124号公報、J. Organomet., Chem., 55, C7, 1973、Organometallics, 6, 1590, 1987)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 Cp_2TiMe_2 等の触媒は比較的高い活性を有するが、可視光や熱に対する安定性に乏しく、暗中で $-20 \sim -78^\circ\text{C}$ で保存する必要があるため、工業用触媒として使用するには保存安定性に問題があった。また、 Cp_2TiAr_2 *

次式: $\text{Cp}_2\text{M}^1(\text{R}^1)_{1-n}(\text{R}^2)_{1-n} \dots (\text{I})$

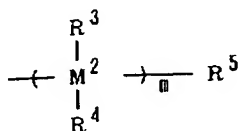
ここで、 Cp は同一であっても異なってもよく、置換もしくは非置換の η^5 -シクロペンタジエニル基であり、 M^1 は Ti 、 Zr および Hf から選ばれる金属で R^1 または R^2 および R^3 と結合しており、 R^1 は次式で示され、

$$-\text{CH}_2\text{X}_{3-k}$$

【ここで、 k は0~2の整数であり、 X は次式 (化3) で示される基である

【0007】

【化3】



(ここで、 M^2 は Si または Ge であり、 R^3 、 R^4 および R^5 は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1~20個のアルキル基；該アルキル基から誘導される置換アルキル基、ただし置換基は H 、 O 、 N 、 Si および Ge を含むことができる；フェニル基；または該フェニル基から誘導される置換フェニル基、ただし置換基は H 、 O 、 N 、 Si および Ge を含むことができる；であり、 m は1~3の整数である) R^2 は水素原子； β -水素原子を有しない、置換もしくは非置換のアルキル基、ただし、置換基は上記 X であることができる；置換もしくは非置換のフェニル基、ただし、置換基は上記 X であることができる；置換もしくは非置換のナフチル基、ただし、置換基は上記 X であることができる；またはハロゲン原子であり、あるいは、 R^1 同志または R^1

4

*の触媒は可視光や熱に対する安定性は良いが、触媒活性が低く、 110°C の高温において反応を行う必要があった。さらに、このような高温では、原料であるヒドロシランが不均化される副反応が起こるという不都合もあった。不均化反応が生じると、生成したシランガスが空气中で自然発火する可能性があり、大量合成の際には危険である。また、ロジウム、白金系の錯体からなる触媒の場合にも、高温で反応させる必要があるため不均化反応が生じる問題があった。加えて、従来の方法ではいずれも、多様な官能基の導入が困難であり、得られたポリシランの利用用途が狭められていた。

【0005】そこで、本発明は、副反応である不均化反応を低く抑え、効率よく多様な官能基を有するポリシランを製造するためのヒドロシラン重合用触媒およびそれを用いた方法を提供することを目的とする。本発明はまた、新規な環状ポリシランを提供することも目的とする。

【0006】

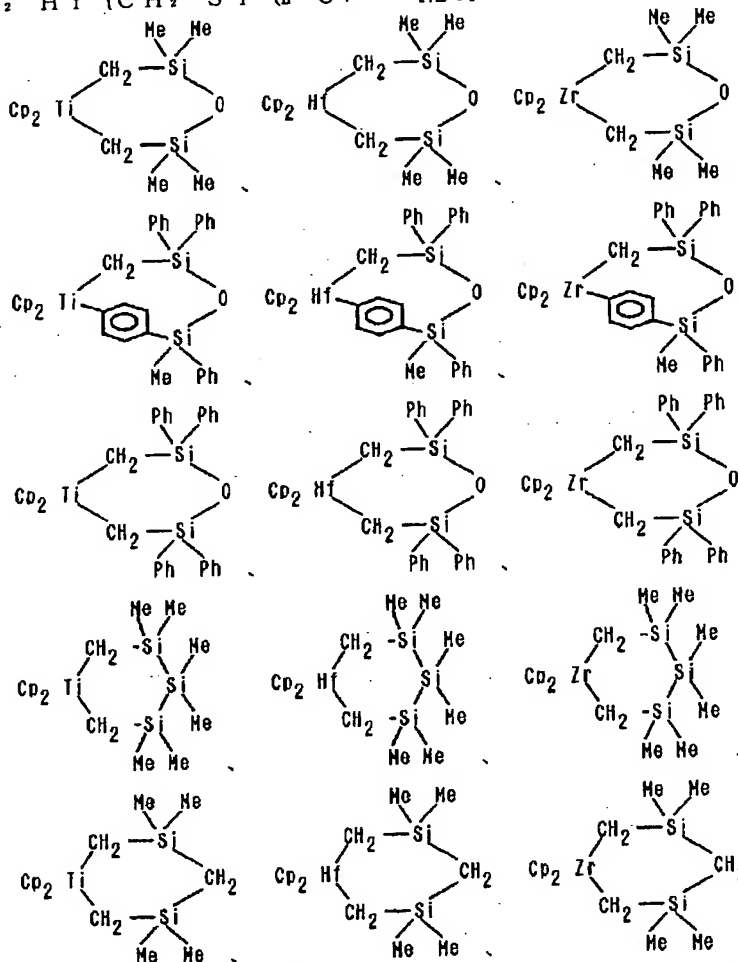
【課題を解決するための手段】本発明は第1に、

と R^2 とは、互いに $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}-$ 、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{Si}-$ または $-\text{Ge}-$ を介して結合して M^1 を含む環を形成することができる、ここで、 $n=1$ のときの2つの R^1 または $n=0$ のときの R^1 および R^2 のそれぞれにおける上記の R^3 、 R^4 または R^5 の都合2つの該基自体または該基中の水素原子が1つの $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}-$ 、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{Si}-$ または $-\text{Ge}-$ で置換されて R^1 同志または R^1 と R^2 の結合を介在することができる、で示されるヒドロシラン重合用触媒を提供する。

【0008】上記式 (I) において、 R^1 としては、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3$ 、 $-\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me})_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Et})_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Ph})_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Et})_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Ge}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Ph})_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me})(\text{Ph})_2$ 等が好ましい。上記式中、 Ph はフェニル基、 Et はエチル基を表し、以下においても同様に記載することができる。

【0009】また、上記の触媒の好ましい例としては、 $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3\}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Hf}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3\}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3\}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{TiCl}\{\text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2\}$ 、 $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me})_3\}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{Et})_3\}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me})_3\}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Hf}\{\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me})_3\}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{Ph})_3\}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{Ph})_2(\text{Me})\}_2$ 、 Cp

* $3 \text{ Hf } \{ \text{Si } \{ \text{CH}_2 \text{ Si } (\text{Ph})_3 \}_2 \}_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{ Hf } \{ \text{CH}_2 \text{ Si } (\text{Ph})_2 (\text{Me}) \}_2$ 、 $\text{Cp}_2 \text{ Hf } (\text{Ph}) [\text{CH } \{ \text{Si } (\text{Me})_3 \}_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{ ZrCl } [\text{CH } \{ \text{Si } (\text{Me})_3 \}_2]$ 、 $\text{Cp}_2 \text{ HfCl } [\text{CH } \{ \text{Si } (\text{Me})_3 \}_2]$ 、次式(化4)：
[0010]
[化4]



0分間反応させることによって製造することができる。

【0012】本発明は第2に、ジヒドロシラン、トリヒドロシランまたはジヒドロシランとトリヒドロシランとの混合物からなる出発物質を、上記の触媒の存在下に脱水素縮合反応させ、ポリシランを得ることを特徴とするポリシランの製造方法を提供する。

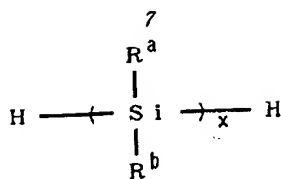
【0013】出発物質は好ましくは、次式(化5)：

【0 0 1 4】

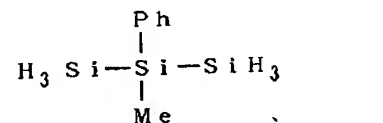
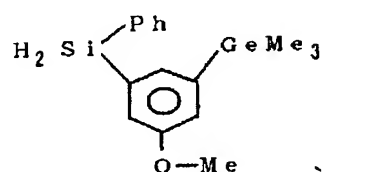
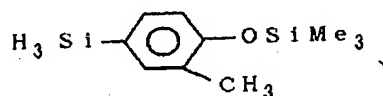
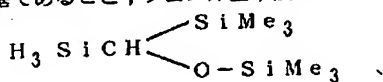
【化5】

【化5】

【化5】



ここで、 R^a および R^b は同一であっても異なってもよく、水素原子；炭素原子数1～20個のアルキル基；該アルキル基から誘導される置換アルキル基、ただし置換基はH、O、N、SiおよびGeを含むことができるが、Si-HもしくはGe-Hの結合を含まない炭素原子数1～20個の置換基であること；フェニル基；該フェニル*



等が挙げられる。

【0016】上記式(化5)において、 $x=1\sim 14$ であり、 R^a が置換もしくは非置換のフェニル基であり、かつ R^b が水素原子であるのが好ましい。

【0017】また、本発明においては、出発物質として、Si主鎖が分枝しているヒドロシランを使用することができる。

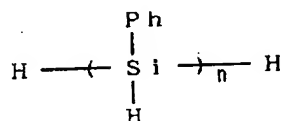
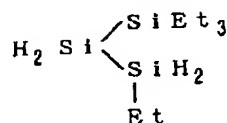
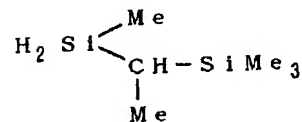
【0018】上記の触媒は、ヒドロシラン出発物質に対して $1.0 \times 10^{-4} \sim 100$ モル%、好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \sim 10$ モル% 使用する。触媒は精製したものを使用する必要はない。また、前記したような触媒前駆体を触媒の代りに使用しても良い。

【0019】脱水素縮合反応は、 $-80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で行うことができる。 60°C 以下、好ましくは $-20 \sim 55^\circ\text{C}$ の温度で行うと、直鎖状ポリシランを主として得ることができ、また、 80°C 以上、好ましくは 160°C 以下の温度で行うと、環状ポリシランを主として得ることができる。また、この間の温度で反応させると両者をほぼ等量含む混合物が得られる。また、反応活性種を有効に発生させるために、一度 50°C 以上に加熱した

*ニル基から誘導される置換フェニル基、ただし置換基はH、O、N、SiおよびGeを含むことができるが、Si-HもしくはGe-Hの結合を含まない炭素原子数1～20個の置換基であること； x は1～14であり、ただし R^a および R^b の全てが水素原子である場合を除く、で示されるヒドロシランのモノマーもしくはポリマーまたはそれらの2種以上の混合物からなる。このようなヒドロシランの例としては、 H_3SiMe 、 H_3SiPh 、 H_2SiEt_2 、 $\text{H}_3\text{Si-SiMe}_3$ 、

【0015】

【化6】



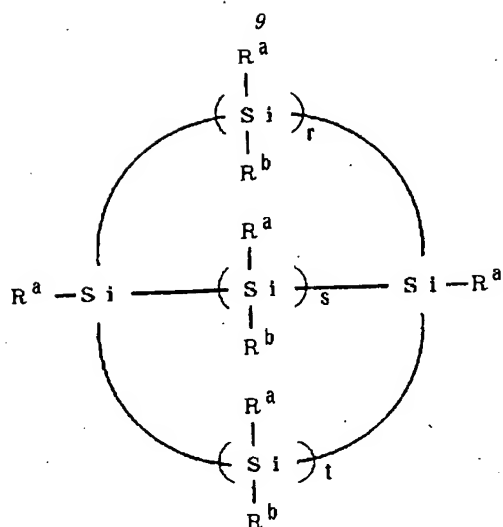
($n=2\sim 10$)

後所望の温度で反応させることもできる。脱水素縮合の反応時間は通常1～48時間程度が適当である。例えば 50°C 程度の反応温度では、1時間以内に出発物質の80%以上が消費されるが、その後も徐々に反応が進行するので、高分子量のポリシランを得るには、24～48時間程度反応させるのが好ましい。また、反応は水素、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で行うのが好ましい。反応の際、開放系、密閉系を問わない。溶媒を使用することもでき、例えばヘキサン、トルエン等の炭化水素系の溶媒はもちろん、テトラヒドロフラン(THF)、エーテルのような配位性の高い溶媒を用いても反応は進行する。生成した難溶性のポリシランをコーティングなどの2次加工する際には、溶媒系で重合すると製造効率が高まるので好ましい。また、溶媒系の反応では、分子量の向上がみられる。反応は液相で行うのが一般的である。

【0020】本発明は第3に新規な環状ポリシラン化合物を提供する。すなわち、次式(化7)：

【0021】

【化7】



(ここで、 R^a および R^b は上記の (化5) における同義であり、 r 、 s および t はいずれも2以上の整数である) で示されるバイサイクリックポリシランを提供する。

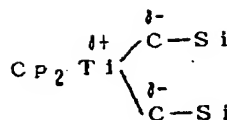
【0022】このような環状ポリシランは、例えば上記した本発明の方法により、80℃以上の温度にてトリヒドロシランまたはジヒドロシランとトリヒドロシランの混合物からなる出発物質を用いる(ただし、混合物の場合はトリヒドロシランがヒドロシラン全体の10~100モル%を占める)条件で反応を行うことにより製造することができる。

【0023】

【作用】メタロセン系金属錯体触媒の活性と安定性は一般に、中心金属 M^1 の配位子により決まると考えられている。一般に、配位子が β -水素原子を有するアルキル基であると、 β 脱離が生じ、触媒活性は高いものの非常に不安定な触媒になる。ジメチルチタノセン(Cp_2TiMe_2)等がヒドロシラン重合触媒として使用できるのは、配位子が β -水素原子を持たないためであるが、アルキル基であるために、熱、可視光に不安定で、保存安定性が劣る。一方、ジフェニルチタノセン(Cp_2TiPh_2)等は、配位子がフェニル基であるので金属-Ph結合が安定化されることが予想され、触媒は保存安定性に優れる。しかしながら、触媒活性は低く、高温条件(110℃以上)でなければ、重合活性を上げることができない。

【0024】それに対して本発明の触媒は、 α -位に炭素原子を、 β -位に水素原子と直接結合していないSiまたはGeを配置することで、 β 脱離を防止して、触媒を安定化させている。さらに、C-SiまたはC-Geといった結合を配位子に配置しているため、 $\delta^+C-\delta^-Si$ といった電荷の偏りが生じると考えられる。このため、中心金属の周囲では、例えば次式(化8)：

【0025】
【化8】



といった電荷の偏りが生じ、中心金属と配位子の炭素原子との結合のイオン性が増加すると考えられ、この点で、共有結合性しか有していない従来触媒とは大きく異なっている。このため、本触媒は熱、光、水等に対して安定性が優れていると共に、高い触媒活性を有しており、従来触媒からは予想もできないほどの優れた重合特性を発現する。

【0026】また、本発明の方法においては、出発物質を選択すれば、製造したポリシランにSi-H結合を残すことができるので、生成ポリシランをさらに、例えばオレフィンのヒドロシリル化反応によって化学変性して、多様なポリシランを得ることが可能である。

【0027】

【実施例】

以下の実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

リチオメチルトリメチルシランとジクロロチタノセンから、ジエチルエーテル溶媒中で、コリヤーの製造法(J.C.S. Dalton 445 ~ 451, 1973)にしたがって得られた $Cp_2Ti\{CH_2Si(Me)_3\}_2$ を以下の保存安定性試験に供した。すなわち、 $Cp_2Ti\{CH_2Si(Me)_3\}_2$ 100mgを5℃に保持したジエチルエーテル250mlに溶解し、5℃の純水 25mlを加えて10分間攪拌した。大気下で、水層を除去し、モレキュラーシーブ上で2時間乾燥した後、エーテルを留去して82mgの触媒を得た。この触媒を可視光下、室温下、窒素雰囲気下で1か月間保存した。

【0028】上記の保存安定性試験後の触媒を使用し、以下の重合反応を行った。

【0029】 $Cp_2Ti\{CH_2Si(Me)_3\}_2$ 60mgおよび $PhSiH_3$ 2.5gを、安全弁、ニードルバルブおよび磁気攪拌子を備えた耐圧反応器(100ml)に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰囲気下で封管した。これを80℃の温浴で20時間反応させた後、トルエンを溶出液として用いたフロリジール充填カラムクロマトグラフィーにより触媒を除去した。カラム溶出液の溶媒を減圧下で留去し、95%の収率でポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、 M_n (数平均分子量) 738、 M_w (重量平均分子量) 783であった。FDマスマスペクトル、FT-IR、 1H NMRスペクトル、 ^{29}Si NMRスペクトル、FT-IRスペクトルを測定した結果、このポリマーは、

バイサイクリックポリシラン化合物であり、表2に示し

たNo. 1~3の化合物の混合物であることが確認された。

実施例2

実施例1の保存安定性試験後の触媒を使用して、以下の重合反応を行った。

【0030】 $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3\}_2$ 60mgおよび PhSiH_3 2.5gを、実施例1と同様の反応器に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰囲気下で封管した。これを30℃の温浴で20時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行って、92%の収率で直鎖状ポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、 $M_n 1890$ 、 $M_w 1990$ であった。実施例1と同様の機器分析を行った結果、このポリマーは、主に表3に示した化合物No. 4~8の混合*

*物であることが確認された。

比較例1~4

表1に示した触媒について実施例1と同様の保存安定性試験を行った後、この触媒35.5mgを使用して、表1に示した反応条件で PhSiH_3 2.5gを反応させ、その後実施例1と同様の処理を行った。結果を表1に示す。また、比較例1については生成物のスペクトルデータを表4に示した。

【0031】なお、上記の実施例および比較例において使用した物質、反応条件、生成物のデータを表1にまとめて示す。

【0032】

【表1】

表 1

触媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	最大水素 発生量*1	生成 ポリシラン
実施例					
1 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	80	20	95	20	ハイクリック $M_n 738$
2 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	30	20	92	11	直鎖状 $M_n 1890$
比較例					
1 Cp_2TiPh_2	80	20	38	4.5×10^{-2}	直鎖状 $M_n 698$
2 Cp_2TiPh_2	30	20	-	-	-*2
3 Cp_2TiMe_2	80	20	-	-	-*2
4 Cp_2TiMe_2	30	20	-	-	-*2

*1 単位はモル/分・触媒モル

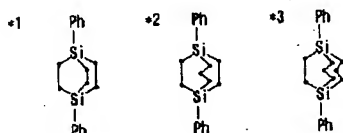
*2 ポリシラン生成せず、未反応の原料シラン回収

【表2】

【0033】

表2

実施例	分析構造 No.	FDマッススペクトル	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル	^1HMR スペクトル	FT-IR スペクトル
		n/z %Int			
1.	*1	846 100.00	δ -40~65 (SiH_2 , SiH) δ -65~80 (Si-)	44.3~5.8 Si-H 46.5~8.2 Ph	$2,096\text{ cm}^{-1}$ Si-H 914 cm^{-1} Si-H $1,428\text{ cm}^{-1}$ Si-Ph $1,100\text{ cm}^{-1}$ Si-Ph
		845 82.42			
		844 80.39			
	*2	952 92.89			
		951 78.34			
		950 74.91			
	*3	1058 60.08			
		1057 52.34			
		1056 48.43			



(注)

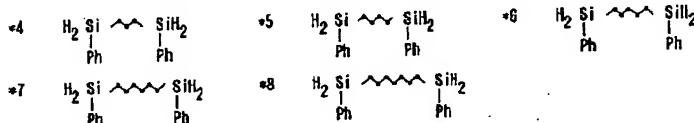


【0034】

【表3】

表3

実施例	分析構造 No.	FDマッススペクトル	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル	^1HMR スペクトル	FT-IR スペクトル
		n/z %Int			
2.	*4	532 69.12	δ -50~65 (SiH_2 , SiH) δ -70~80 (Si-)	44.2~4.9 Si-H 46.7~7.8 Ph	$2,104\text{ cm}^{-1}$ Si-H 912.8 cm^{-1} Si-H $1,428\text{ cm}^{-1}$ Si-Ph $1,101\text{ cm}^{-1}$ Si-Ph
		531 42.66			
		530 41.73			
	*5	639 83.52			
		637 61.33			
		636 58.92			
	*6	744 100.00			
		743 72.38			
		742 68.16			
	*7	850 71.18			
		849 66.55			
		848 63.80			
	*8	958 48.11			
		955 32.51			
		954 30.01			



(注)

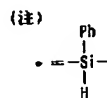
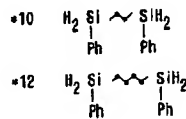
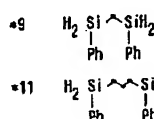


【0035】

【表4】

表4

比較例	分析構造 No.	FD-マススペクトル	²⁹ Si-NMR スペクトル	¹ H-NMR スペクトル	FT-IR スペクトル
		n/z	%Int		
1.	*9	320	88.17	$\left. \begin{array}{l} 4.2 \sim 4.8 \\ \text{Si-H} \\ 6.6 \sim 7.7 \\ \text{Ph} \end{array} \right\}$	
		319	63.51		
		318	63.34		
	*10	426	73.57		
		425	83.18		
		424	61.25		
	*11	532	100.00		
		531	88.32		
		530	76.92		
	*12	638	92.12		
		637	80.63		
		636	79.91		

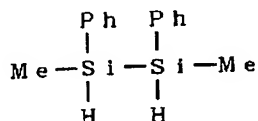


実施例3

リチオメチルトリメチルシランとジクロロジルコノセンから、ジエチルエーテル溶媒中で、コリヤーらの製造法 (J.C.S. Dalton 445 ~ 451, 1973) にしたがって $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3]_2$ を得た。この $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3]_2$ 75mg (原料シランに対して 1.04mol%) および PhMeSiH_2 2.5g (20.5ミリモル) を、実施例1と同様の反応器に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰囲気下で封管した。これを80℃の温浴で20時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行って、73%の収率で有機ポリシランを得た。機器分析 (マススペクトル) を行った結果、次式 (化9)

【0036】

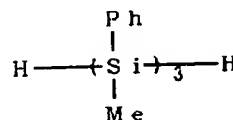
【化9】



で示される構造を有するポリシラン (M^+ 242) および次式 (化10)

【0037】

【化10】



で示される構造を有するポリシラン (M^+ 362) の、6:4の混合物であった。

実施例4~8

実施例3と同様の触媒を使用し、表5に示した原料を用いて、表5に示した条件で反応を行い (ただし、実施例7ではTHF、実施例8ではトルエンをそれぞれ20ml用いて出発物質を溶解し、これを触媒と共に反応器に仕込んだ)、その後実施例1と同様の処理を行った。結果を表5に示す。

【0038】なお、上記の実施例において使用した物質、反応条件、生成物のデータを表5にまとめて示す。また、生成したポリシランのスペクトルデータを表6~10に示す。

【0039】

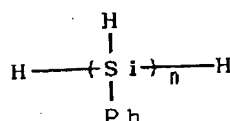
【表5】

表 5

実施例	17 触媒量 (mg)	種類	出発物質 量(g)	溶媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	18 生成 ポリシラン
3	75	PhMeSiEt ₂	2.5	なし	80	20	73	* 1
4	118.5	PhSiEt ₃	3.2	なし	140	2	98	ハ ⁺ イイクリック Mn 641
5	128	Hex-SiEt ₃	3.4	なし	80	36	68	ハ ⁺ イイクリック Mn 786
6	68	*	2.8	なし	80	20	58	ハ ⁺ イイクリック Mn 823
7	82	PhSiEt ₃	3.0	THF	40	30	71	直鎖状 Mn 2020
8	86	PhSiEt ₃	2.9	トルエン	40	30	83	直鎖状 Mn 2840

* 次式 (化11) で示される構造のヒドロシラン

* (ここでn=2~10である)

【0040】
【化11】

【0041】

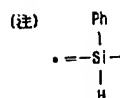
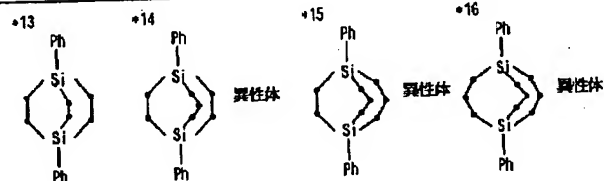
【表6】

20

*

表6

実施例	分析構造 No.	FD マススペクトル m/z	%Int	²⁹ Si NMR スペクトル	¹ H NMR スペクトル	FT-IR スペクトル
4	*13	846	76.81	δ-40~65 (≡SiH ₂ , ≡SiH) δ-15~80 (≡Si-)	δ 3.3~5.8 Si-H δ 6.9~8.2 Ph	2095.4cm ⁻¹ Si-H 913.4cm ⁻¹ Si-H 1427.7cm ⁻¹ Si-Ph 1099.7cm ⁻¹ Si-Ph
		845	26.82			
		844	20.68			
	*14	952	100.00			
		951	49.21			
		950	41.25			
	*15	1056	63.51			
		1057	62.24			
		1056	49.12			
	*16	1164	39.64			
		1163	36.40			
		1162	29.12			

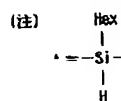
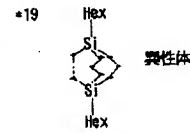
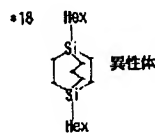
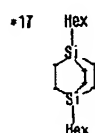


【0042】

50 【表7】

表7

実施例	構造 No	FD マススペクトル m/z	%Int	²⁹ SiNMR スペクトル	¹ HNMR スペクトル	FT-IR スペクトル
5	*17	910	100.00	— 測定せず	13.8~4.3 Si-H #0.5~2.0 Si-Hex	2094.8cm ⁻¹ ν Si-H
		908	51.82			
		906	48.22			
	*18	1024	64.11			
		1023	21.21			
		1022	20.01			
	*19	1138	35.18			
		1137	33.22			
		1136	32.69			

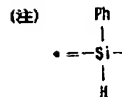
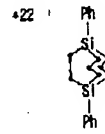
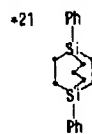
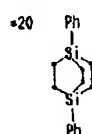


【0043】

【表8】

表8

実施例	構造 No	FD マススペクトル m/z	%Int	²⁹ SiNMR スペクトル	¹ HNMR スペクトル	FT-IR スペクトル
6	*20	848	78.61	2~40~65 (ν SiH ₂ , ν SiH) 2~65~80 (ν Si-)	24.3~5.8 Si-H 26.5~8.2 Ph	2095.4cm ⁻¹ ν Si-H 913.4cm ⁻¹ δ Si-H 1427.7cm ⁻¹ Si-Ph 1099.7cm ⁻¹ Si-Ph
		845	26.82			
		844	20.68			
	*21	952	100.00			
		951	49.21			
		950	41.25			
	*22	1058	63.51			
		1057	62.24			
		1056	49.12			

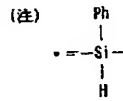
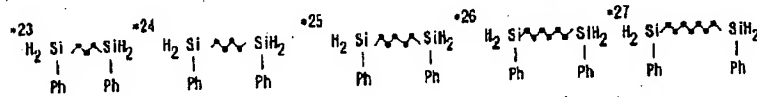


【0044】

【表9】

表9

実施例	材料 構造 No	FD マススペクトル m/z	%Int	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル	$^1\text{H NMR}$ スペクトル	FT-IR スペクトル
7	*23	532	80.17	δ -50~65 (SiH_2 - SiH) δ -70~80 (Si-)	δ 4.2~4.85 Si-H δ 6.65~7.80 Ph	2103.7cm^{-1} Si-H 914.7cm^{-1} Si-H 1427.6cm^{-1} Si-Ph 1101.4cm^{-1} Si-Ph
		531	46.55			
		530	28.51			
	*24	638	91.42			
		637	45.46			
		636	41.72			
	*25	744	100.00			
		743	58.26			
		742	51.49			
	*26	850	75.11			
		849	68.24			
		848	50.44			
	*27	956	62.46			
		955	40.12			
		954	38.53			



【0045】

【表10】

表10

実施例	試料番号	FD マススペクトル m/z	%Int	²⁹ Si NMR スペクトル	¹ H NMR スペクトル	FT-IR スペクトル
8	*28	532	78.13	δ-50~65 (≡SiH ₂ , ≡SiH) δ-70~80 (≡Si-)	4.2~4.85 Si-H 6.65~7.80 Ph	2103.4cm ⁻¹ Si-H 913.2cm ⁻¹ Si-H 1427.6cm ⁻¹ Si-Ph 1100.8cm ⁻¹ Si-Ph
		531	42.92			
		530	39.32			
	*29	638	100.00			
		637	68.12			
		636	52.35			
	*30	744	88.72			
		743	45.22			
		742	43.11			
	*31	850	75.32			
		849	48.22			
		848	47.66			
	*32	956	68.54			
		955	48.38			
		954	47.12			

*28

H2Si(Ph)(SiH2)2

*29

H2Si(Ph)(SiH2)3

*30

H2Si(Ph)(SiH2)4

*31

H2Si(Ph)(SiH2)5

*32

H2Si(Ph)(SiH2)6

(注) Ph-Si-H

実施例9

リチオメチルトリメチルシランとジクロロハフノセンから、ジエチルエーテル溶媒中で、コリヤーらの製造法(J.C.S. Dalton 445 ~ 451, 1973)にしたがって $Cp_2Hf\{CH_2Si(Me)_3\}_2$ を得た。この $Cp_2Hf\{CH_2Si(Me)_3\}_2$ 90mg (原料シランに対して1モル%) および $PhSiH_3$ 2.0g (18.5ミリモル) を、実施例1と同様の反応器に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰囲気下で封管した。これを80℃の温浴で12時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行って、9.6%の収率で有機ポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、 $M_n 786$ 、 $M_w 843$ であった。実施例1と同様の機器分析を行った結果、このポリマーは、バイサイクリックポリシラン化合物であり、表12に示したNo. 33~35の化合物の混合物であることが確認された。

実施例10

トリメチルシリルメチルマグネシウムクロライドとジクロロジルコノセンから、ジエチルエーテル溶媒中で、コリヤーらの製造法(J.C.S. Dalton 445 ~ 451, 1973)にしたがって $Cp_2ZrClCH\{Si(Me)_3\}_2$ を得た。この $Cp_2ZrClCH\{Si(Me)_3\}_2$ 103mg (原料シランに対して1.0モル%) および $PhSiH_3$ 3.2g (30ミリモル) を、実施例1と同様の反応器に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰

30

40

50

囲気下で封管した。これを80℃の温浴で15時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行って、83%の収率で有機ポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、 $M_n 801$ であった。実施例1と同様の機器分析を行った結果、このポリマーは、バイサイクリックポリシラン化合物であり、表13に示したNo. 36~38の化合物の混合物であることが確認された。

実施例11

リチオメチルトリメチルゲルマンとジクロロチタノセンから、ジエチルエーテル溶媒中で、コリヤーらの製造法(J.C.S. Dalton 445 ~ 451, 1973)にしたがって $Cp_2Ti\{CH_2Ge(Me)_3\}_2$ を得た。この $Cp_2Ti\{CH_2Ge(Me)_3\}_2$ 130mg (原料シランに対して1.1モル%) および $PhSiH_3$ 2.9g (27ミリモル) を、実施例1と同様の反応器に仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰囲気下で封管した。これを80℃の温浴で18時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行って、84%の収率で有機ポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、 $M_n 733$ であった。実施例1と同様の機器分析を行った結果、このポリマーは、バイサイクリックポリシラン化合物であり、表14に示したNo. 39~41の化合物の混合物であることが確認された。

実施例12

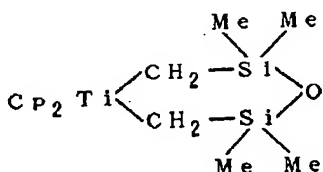
実施例1と同様の反応器に、 $PhSiH_3$ 3.0g

25

(28ミリモル)ならびに、触媒前駆体として Cp_2TiCl_2 69mgおよび $\text{LiCH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{O-Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{Li}$ 48mg (次式 (化12)) :

【0046】

【化12】



として換算すると、 PhSiH_3 に対して1.0モル% (に相当) を仕込み、凍結脱気を3回行い、窒素雰囲気下*

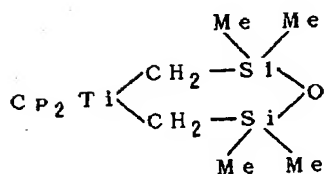
表 11

実施例	触媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	生成 ポリシラン
9	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	80	12	96	ハイドロシリック Mn 786
10	$\text{Cp}_2\text{ZrClCH}(\text{SiMe}_3)_2$	80	15	83	ハイドロシリック Mn 801
11	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{GeMe}_3)_2$	80	18	84	ハイドロシリック Mn 733
12	*	80	40	88	ハイドロシリック Mn 828

*次式 (化13) で示される構造の触媒

【0049】

【化13】



26

*で封管した。これを80℃の温浴で40時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行って、88%の収率で有機ポリシランを得た。ポリスチレン換算のGPC分析による分子量は、Mn 828であった。実施例1と同様の機器分析を行った結果、このポリマーは、バイサイクリックポリシラン化合物であり、表15に示したNo. 42~44の化合物の混合物であることが確認された。

【0047】なお、上記の実施例において使用した物質、反応条件、生成物のデータを表11にまとめて示す。

10 また、生成したポリシランのスペクトルデータを表12~15に示す。

【0048】

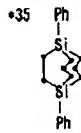
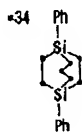
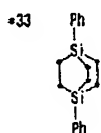
【表11】

30 【0050】

【表12】

表12

実施例	試料 構造 No.	FDマスマスペクトル	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル	^1HMR スペクトル	FT-IR スペクトル
9.	*33	m/z	δ-40~65(SiH_2 , SiH) δ-65~80(Si-)	δ4.3~5.8 Si-H δ6.5~8.2 Ph	2,096 cm^{-1} Si-H 913 cm^{-1} Si-H 1,428 cm^{-1} Si-Ph 1,099 cm^{-1} Si-Ph
		%Int			
		846 100.00			
	*34	845 81.38			
		844 79.84			
		952 100.00			
		951 79.12			
		950 81.08			
	*35	1058 74.38			
		1057 68.24			
		1056 87.35			



(注)

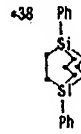
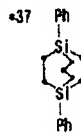
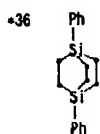


[0051]

【表13】

表13

実施例	試料 構造 No.	FDマスマスペクトル	$^{29}\text{SiNMR}$ スペクトル	^1HMR スペクトル	FT-IR スペクトル
10.	*36	m/z	δ-40~65(SiH_2 , SiH) δ-65~80(Si-)	δ4.3~5.8 Si-H δ6.5~8.2 Ph	2,097 cm^{-1} Si-H 914 cm^{-1} Si-H 1,428 cm^{-1} Si-Ph 1,101 cm^{-1} Si-Ph
		%Int			
		846 76.39			
	*37	845 69.83			
		844 67.36			
		952 100.00			
		951 92.34			
		950 84.12			
	*38	1058 92.43			
		1057 87.12			
		1056 78.54			



(注)

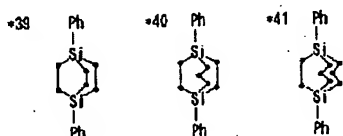


[0052]

【表14】

表1.4

実施例	分析構造 No.	FD-マススペクトル	²⁹ SiNMR スペクトル	¹ HNMR スペクトル	FT-IR スペクトル
		m/z	%Int		
11.	*39	846	98.36	δ-40~65(≡SiH ₂ , ≡SiH) δ-65~80(≡Si-)	2,096 cm ⁻¹ Si-H 915 cm ⁻¹ Si-H 1,427 cm ⁻¹ Si-Ph 1,100 cm ⁻¹ Si-Ph
		845	67.36		
		844	66.12		
	*40	952	100.00		
		951	92.18		
		950	92.02		
	*41	1058	82.11		
		1057	80.10		
		1056	64.33		



(注)

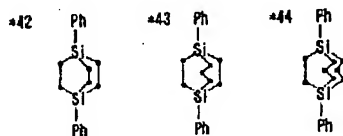


【0053】

【表15】

表15

実施例	分析構造 No.	FD-マススペクトル	²⁹ SiNMR スペクトル	¹ HNMR スペクトル	FT-IR スペクトル
		m/z	%Int		
12.	*42	848	100.00	δ-40~65(≡SiH ₂ , ≡SiH) δ-65~80(≡Si-)	2,095 cm ⁻¹ Si-H 913 cm ⁻¹ Si-H 1,427 cm ⁻¹ Si-Ph 1,099 cm ⁻¹ Si-Ph
		845	91.18		
		844	80.16		
	*43	952	68.73		
		951	83.16		
		950	68.56		
	*44	1058	58.12		
		1057	48.39		
		1056	44.86		



(注)



実施例1~2および比較例1~2から、本発明の触媒は、光および水に対して安定であるが、従来のメタロセン触媒は不安定で、活性を著しく失うことが分かる。

【0054】また、本発明の触媒は、ヒドロシランの重合反応に対する触媒活性が高いので、副反応である不均

化反応が抑制され、高収率でポリシランが得られることが分かる。

【0055】

【発明の効果】本発明により、保存安定性に優れ、かつヒドロシランの重合反応を高活性で触媒する金属錯体触

媒を提供することができる。この触媒を使用してヒドロシランの脱水素縮合反応を行うと、不均化反応を抑制し、効率良くポリシランを得ることができる。また、本

発明によれば、新規な環状ポリシランを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥村 義治
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.